

PATE ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-139756

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C07C317/22

C07C315/06

(21)Application number : 08-304987

(71)Applicant : KONISHI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 15.11.1996

(72)Inventor : OGATA EIJI
YANASE NORIO
NATE NOBUYUKI

(54) PURIFICATION OF 2,4'-DIHYDROXYPHENYLSULFONE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable easy purification of the crude product of the subject compound which is useful as a color developer for thermosensitive paper to high purity product in a high yield.

SOLUTION: A crude product of 2,4'-dihydroxydiphenylsulfonic acid is dissolved or dispersed in an aqueous medium (an aqueous solution or an alcoholic aqueous solution) by using a basic alkali metal compound (preferably an alkali metal hydroxide such as sodium hydroxide or potassium hydroxide) in an amount of the whole of 0-1.0 equivalent amount to the 2,4'-isomer and 1.0 equivalent amount to the total of the 4,4' isomer and the tri-hydroxy isomers to effect the salting-out of 2,4'-dihydroxyphenylsulfone or its half alkali metal salt. Then, the dispersion or solution is cooled down to effect precipitation and the precipitates are separated by filtration. Finally, when necessary, the precipitate is treated with an acid in a usual manner whereby the subject compound of high purity is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3486633

[Date of registration] 31.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139756

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 C 317/22

315/06

識別記号

F I

C 0 7 C 317/22

315/06

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-304987

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11月15日

(71) 出願人 391010895

小西化学工業株式会社

和歌山県和歌山市小雑賀 3 丁目 4 番 77 号

(72) 発明者 尾形 栄治

和歌山県和歌山市和歌川町10番 3 号

(72) 発明者 柳瀬 典男

和歌山県和歌山市栄谷27番地の 9

(72) 発明者 名手 伸之

大阪府阪南市和泉島取649-1 サンシャ

インハイツA棟101号

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外 4 名)

(54) 【発明の名称】 2, 4' - ジヒドロキシフェニルスルホンの精製法

(57) 【要約】

【課題】 管理が簡単な水性溶媒で、高純度の 2, 4' - ジヒドロキシフェニルスルホンを容易に得ることのできる精製法を提供する。

【解決手段】 2, 4' - ジヒドロキシフェニルスルホン粗製品を、塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液に溶解または懸濁処理して、2, 4' - ジヒドロキシフェニルスルホンまたはその 1/2 アルカリ金属塩を析出、分離し、次いで必要に応じてこれを酸処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品を、塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液に溶解または懸濁処理して、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンまたはその1/2アルカリ金属塩を析出、分離し、次いで必要に応じてこれを酸処理することを特徴とする2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの精製法。

【請求項2】 塩基性アルカリ金属化合物の使用量が、アルカリ金属原子換算で、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品中に含有する2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンに対して0~1.0当量と、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンおよびトリヒドロキシトリフェニルジスルホンの合計に対して1.0当量との総和であることを特徴とする請求項1に記載の精製法。

【請求項3】 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品を、塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液に溶解または懸濁処理した後、塩析することを特徴とする請求項1または2に記載の精製法。

【請求項4】 塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液が、塩基性アルカリ金属化合物の水溶液またはアルコール性水溶液であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の精製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品から高純度2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを高収率で精製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、2, 4'体ともいう）は、様々なフェノール系化合物の中でも、感熱紙用顕色剤として極めて有用であり、最近注目されている。例えば、発色物質としてロイコ染料を含有し、顕色物質として2, 4'体を主成分として含有する感熱記録材料においては、発色部の可塑性による劣化や光による劣化が防止でき、低エネルギーによっても充分な濃度で発色するという効果がある。

【0003】2, 4'体は、工業的には主にフェノールと硫酸等のスルホン化剤との脱水反応により製造されており、反応生成物中には不純物として、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、4, 4'体ともいう）、トリヒドロキシトリフェニルジスルホン（以下、トリ体ともいう）等のスルホン類とその他のスルホン酸類等が含まれている。

【0004】このような反応生成物から2, 4'体を精製する方法としては、例えば、2種類の有機溶媒の混合物を精製溶媒として用いる方法がある（特開平6-107623

号）。

【0005】しかしながら、この方法においては、2種類の有機溶媒を特定の割合で混合する必要があるため、その管理が煩雑であるだけでなく、溶媒回収も面倒である。また、有機溶媒を使用するため、取り扱いが不便で、安全性や作業衛生上の問題がある。

【0006】本発明の課題は、管理が簡単な水性溶媒で、高純度の2, 4'体を容易に得ることのできる精製法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン粗製品を、塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液に溶解または懸濁処理して、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンまたはその1/2アルカリ金属塩を析出、分離し、次いで必要に応じてこれを酸処理することを特徴とする2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの精製法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明方法は、種々の2, 4'体合成反応生成物、該反応生成物からスルホン酸類等を除いたもの等のいかなる2, 4'体粗製品の精製にも適用できるが、2, 4'体、4, 4'体およびトリ体の合計量に占める2, 4'体の割合が65重量%以上の2, 4'体粗製品に適用するのが好ましい。

【0009】本発明においては、2, 4'体粗製品を、まず塩基性アルカリ金属化合物の水性溶液に、通常撹拌下に溶解または懸濁処理する。塩基性アルカリ金属化合物としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩等が挙げられ、好ましくはアルカリ金属水酸化物であり、より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

【0010】塩基性アルカリ金属化合物の使用量は、2, 4'体粗製品における2, 4'体の割合（2, 4'体の含有量）によって異なる。

【0011】すなわち、塩基性アルカリ金属化合物の使用量は、アルカリ金属原子換算で好ましくは、2, 4'体粗製品中に含有する2, 4'体に対して0~1.0当量と、4, 4'体およびトリ体の合計に対して1.0当量との総和であり、より好ましくは、2, 4'体粗製品中に含有する2, 4'体に対して0~0.5当量と、4, 4'体およびトリ体の合計に対して1.0当量との総和である。ここで1.0当量とは、2, 4'体、4, 4'体またはトリ体の1分子に対してアルカリ金属原子1.0個に相当する量のことである。

【0012】従って、アルカリ金属水酸化物を用いる場合には、好ましくは、2, 4'体粗製品中に含有する2, 4'体に対して0~1.0倍モルと、4, 4'体およびトリ体の合計に対して1.0倍モルとの総和であり、より好ましくは、2, 4'体粗製品中に含有する2, 4'体に対して0~0.5倍モルと、4, 4'体お

よびトリ体の合計に対して1.0倍モルとの総和である。

【0013】また、アルカリ金属炭酸塩を用いる場合には、好ましくは、2, 4' 体粗製品中に含有する2, 4' 体に対して0~0.5倍モルと、4, 4' 体およびトリ体の合計に対して0.5倍モルとの総和であり、より好ましくは、2, 4' 体粗製品中に含有する2, 4' 体に対して0~0.25倍モルと、4, 4' 体およびトリ体の合計に対して0.5倍モルとの総和である。

【0014】塩基性アルカリ金属化合物の使用量が上記の範囲より少ない場合は、2, 4' 体の純度が低下し、上記の範囲より多い場合は、2, 4' 体の精製収率が低下するので好ましくない。

【0015】なお、2, 4' 体粗製品中にスルホン酸類が含まれている場合には、このスルホン酸類を中和するのに必要な塩基性アルカリ金属化合物の量を上記の使用量に加えればよい。

【0016】析出する結晶の形態としては、2, 4' 体の1/2アルカリ金属塩または遊離の2, 4' 体のどちらかとなる。上記範囲内において、塩基性アルカリ金属化合物の使用量が多いほど、2, 4' 体の1/2アルカリ金属塩となる傾向が大きい。1/2アルカリ金属塩の場合は、これを酸処理することにより遊離の2, 4' 体を得ることができる。

【0017】塩基性アルカリ金属化合物の水溶性溶液としては、塩基性アルカリ金属化合物の水溶液、または水溶性の有機溶媒と水との混合液に塩基性アルカリ金属化合物を溶解させた溶液が好ましい。このような水溶性溶液は、塩基性アルカリ金属化合物を水または水-水溶性有機溶媒混合液に溶解させて得ることができる。2, 4' 体粗製品を溶解または懸濁処理する際には、このような水溶性溶液を予め調製しておいてもよいし、また、溶媒として水や水-水溶性有機溶媒混合液等の水性液（水性溶媒）を用い、溶解または懸濁処理の際にこれに塩基性アルカリ金属化合物または塩基性アルカリ金属化合物の水溶液を添加してもよい。

【0018】水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、エチレングリコールおよびその誘導体等の多価アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ならびにフェノール等が挙げられるが、中でもアルコールが好ましい。水-水溶性有機溶媒混合液中の水溶性有機溶媒の含有量は、好ましくは50重量%以下であり、より好ましくは30重量%以下である。

【0019】塩基性アルカリ金属化合物の水溶性溶液としては、塩基性アルカリ金属化合物の水溶液またはアルコール性水溶液が好ましい。

【0020】溶解または懸濁処理の際の溶媒としての水性液（水性溶媒）の使用量は、広い範囲から選択できるが、2, 4' 体粗製品に対して1.5~6重量倍とする

のが好ましい。この範囲よりも水性液量が少ないと固相部分の多い懸濁状態を呈して流動性が乏しくなり攪拌が困難になる傾向にあり、また、この範囲よりも水性液量が多いと精製収率が低下する傾向にあるので好ましくない。より好ましい水性液量は、2, 4' 体粗製品に対して2~5.5重量倍である。

【0021】溶解または懸濁処理の際の温度は、特に限定されないが、40℃以上とするのが好ましい。

【0022】上記の2, 4' 体粗製品の溶解または懸濁処理においては、処理液は、処理温度や処理時間に対応して溶解ないし懸濁状態を呈する。例えば、90~100℃で溶解処理する場合には、一度は完全な溶解状態になるが、数分経過すると2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩が析出して懸濁状態になる。このような懸濁状態の場合は、概して液相部分には4, 4' 体のモノアルカリ金属塩と少量のトリ体モノアルカリ金属塩が溶解している。固相部分は一旦溶解した後に過飽和となつて析出した2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩を主体とする部分であり、その後の冷却等により、液相部分から2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩がさらに析出し結晶が増加していくものと考えられる。

【0023】なお、上記で2, 4' 体粗製品を処理した溶液または懸濁液を、攪拌下に塩析して2, 4' 体の1/2アルカリ金属塩を析出させると、精製収率が向上する。塩析は、塩析剤を添加するか、前記の塩基性アルカリ金属化合物を過剰に加え、これに塩酸、硫酸等の酸を加えて塩析剤を生成させるか、またはこれらの方法を併用することにより行われる。塩析剤としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の塩化物や硫酸塩で、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム等が挙げられる。塩析剤の使用量は、広い範囲から選択できるが、好ましくは濃度として2重量%~飽和濃度、より好ましくは4~15重量%となる量である。

【0024】塩析剤添加の際の温度は、特に限定されないが、40℃以上とするのが好ましい。

【0025】次いで、上記の溶解または懸濁状態の処理液を冷却して、2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩をさらに析出させる。好ましい冷却温度は20~40℃である。4, 4' 体のモノアルカリ金属塩とトリ体モノアルカリ金属塩の水に対する溶解度（30℃）は数%であるのに対し、2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩のそれは0.1%以下であるため、溶解度差により2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩だけが析出する。

【0026】次に、析出した2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩を濾過等により分離し、必要に応じて適宜洗浄して高純度の2, 4' 体またはその1/2アルカリ金属塩を得る。

【0027】2, 4' 体1/2アルカリ金属塩の場合に

は、次いで、この高純度の2, 4' 体1/2アルカリ金属塩を酸処理して遊離の2, 4' 体を得る。酸処理は、常法に従って行えばよく、2, 4' 体の1/2アルカリ金属塩を水またはアルカリ水溶液に溶解または懸濁し、必要に応じて活性炭処理を行った後、硫酸、塩酸等の酸を添加してpHを3~6程度とし、析出する2, 4' 体を濾過等により分離することにより、ほぼ定量的に行われる。

【0028】かくして、目的の2, 4' 体を高い精製収率且つ高純度で精製することができる。

【0029】

【実施例】

参考例1

フェノール216.4g (2.3モル) およびo-ジクロロベンゼン (o-DCB) 975gの混合物に攪拌下で98%硫酸100.0g (1.0モル) を滴下した後、昇温した。150℃付近で反応液が沸騰し始め、o-DCBとともに反応生成水が留出し始めた。留出物はコンデンサーで凝縮されてトラップで2相に分離され、下相のo-DCB相は連続的に反応系内に戻された。昇温から約5時間後に、反応系の温度が180℃になり、水の生成が停止して、トラップの水量が38mlで一定化した。次いで、反応液を120℃まで冷却した後、析出した結晶を濾別してウェットケーキ (A) を得た。さらに、濾液を25℃まで冷却した後、析出した結晶を濾別してウェットケーキ (B) を得た。ウェットケーキ (B) の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果 (o-DCBを除く) は、2, 4' 体73.9重量%、4, 4' 体9.4重量%、トリ体4.8重量%およびスルホン酸類11.9重量%であった。

【0030】このウェットケーキ (B) を水洗、乾燥して2, 4' 体粗製品95.3gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2, 4' 体84.6重量%、4, 4' 体10.5重量%およびトリ体4.9重量%であった。

【0031】実施例1

参考例1で得た2, 4' 体粗製品95.3gに、水500gと48%NaOH水溶液18.0g (2, 4' 体に対して0.5倍モル量と4, 4' 体およびトリ体の合計に対して1.0倍モル量との総和に相当する。) を加え、95℃まで加熱して懸濁させた後、30℃まで冷却し、2, 4' 体の1/2ナトリウム塩を濾別した。

【0032】得られた2, 4' 体の1/2ナトリウム塩は88.7gであり、含水率は21重量%であった。

(なお、濾別して得られた2, 4' 体の1/2ナトリウム塩の少量を100℃で4時間乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにより組成を分析した結果、2, 4' 体の1/2ナトリウム塩96.5重量%および4, 4' 体のモノナトリウム塩3.5重量%であった。また、乾燥品を0.5g精秤してイオン交換水60mlを加え、

1N-NaOH次いで1N-硫酸で滴定した結果、1N-NaOHが2.77ml、1N-硫酸が3.70mlであった。さらに、元素分析によりNa含量が4.2%であった。これらのことから、2, 4' 体2分子とNa1原子からなる塩であることが確認された。融点は237℃であった。) 次いで、上記の濾別して得られた2, 4' 体1/2ナトリウム塩の全量を水1000mlに加え、90℃に加熱して懸濁させ、65%硫酸を10.0g滴下し、pH=4まで調整した後、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別して乾燥させ、2, 4' 体精製品66.5gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2, 4' 体98.2重量%、4, 4' 体1.7重量%および水分0.1重量%であった。2, 4' 体粗製品からの精製収率は81.0%であった。

【0033】実施例2

2, 4' 体80.0重量%および4, 4' 体20.0重量%からなる2, 4' 体粗製品30.0g (0.12モル) に、水150mlおよび48%NaOH水溶液6.0g (2, 4' 体に対して0.5倍モル量と4, 4' 体に対して1.0倍モル量との総和に相当する。) を加え、95℃にて30分懸濁させた後、30℃まで冷却し、2, 4' 体の1/2ナトリウム塩を濾別した。

【0034】得られた2, 4' 体の1/2ナトリウム塩は29.0gであり、含水率は19.9重量%であった。(少量乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにより組成を分析した結果、2, 4' 体の1/2ナトリウム塩97.4重量%および4, 4' 体のモノナトリウム塩2.6重量%であった。また、乾燥品の中和滴定および元素分析の結果より、2, 4' 体2分子とNa1原子からなる塩であることが確認された。)

次いで、濾別して得られた2, 4' 体1/2ナトリウム塩の全量を水190mlに加え、90℃まで昇温し、65%硫酸を3.3g滴下し、pH=4まで調整した後、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別して乾燥させ、2, 4' 体精製品21.6gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2, 4' 体99.1重量%、4, 4' 体0.8重量%および水分0.1重量%であった。2, 4' 体粗製品からの精製収率は89.2%であった。

【0035】実施例3

2, 4' 体80.0重量%および4, 4' 体20.0重量%からなる2, 4' 体粗製品30.0g (0.12モル) に、水150mlおよび48%NaOH水溶液6.0g (2, 4' 体に対して0.5倍モル量と4, 4' 体に対して1.0倍モル量との総和に相当する。) を加え、95℃にて15分懸濁させた後、芒硝7.5gを添加し、さらに95℃にて15分懸濁させた後に30℃まで冷却し、2, 4' 体の1/2ナトリウム塩を濾別した。

【0036】得られた2, 4' 体の1/2ナトリウム塩

は33.4gであり、含水率は17.2重量%であった。(少量乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにより組成を分析した結果、2,4'体の1/2ナトリウム塩95.2重量%および4,4'体のモノナトリウム塩4.8重量%であった。また、乾燥品の中和滴定および元素分析の結果より、2,4'体2分子とNa1原子からなる塩であることが確認された。)

次いで、濾別して得られた2,4'体1/2ナトリウム塩の30gを水200mlに加え、90℃まで升温し、51%硫酸を4.1g滴下し、pH=4まで調整した後、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別して乾燥させ、2,4'体精製品20.7gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2,4'体97.0重量%、4,4'体2.9重量%および水分0.1重量%であった。2,4'体粗製品からの精製収率は93.0%であった。

【0037】実施例4

2,4'体80.0重量%および4,4'体20.0重量%からなる2,4'体粗製品30.0g(0.12モル)に、20重量%メタノール水溶液150mlおよび48%NaOH水溶液6.0g(2,4'体に対して0.5倍モル量と4,4'体に対して1.0倍モル量との総和に相当する。)を加え、攪拌下で加熱したところ、85℃で溶解した。次いで、内容物を冷却したところ、45℃で2,4'体の1/2ナトリウム塩の結晶が析出した。さらに冷却して、25℃で2,4'体の1/2ナトリウム塩26.6gを濾別した。これを乾燥して、21.0gの乾燥品を得た。乾燥品の組成は、高速液体クロマトグラフィーにより、2,4'体の1/2ナトリウム塩90.9重量%および4,4'体のモノナトリウム塩9.1重量%であった。また、乾燥品の中和滴定および元素分析の結果より、2,4'体2分子とNa1原子からなる塩であることが確認された。元素分析によるNa含量は4.4%(理論値4.4%)であった。

【0038】次に、乾燥して得られた2,4'体1/2ナトリウム塩の15.0gを水150mlに加え、90℃まで升温し、51%硫酸を2.6g滴下し、pH=4まで調整した後、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別して乾燥させ、2,4'体精製品14.0gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2,4'体92.9重量%、4,4'体7.0重量%および水分0.1重量%であった。2,4'体粗製品からの精製収率は75.9%であった。

【0039】実施例5

2,4'体80.0重量%および4,4'体20.0重量%からなる2,4'体粗製品30.0g(0.12モル)に、水150mlおよび48%NaOH水溶液2.0g(4,4'体に対して1.0倍モル相当量のみ)を加え、95℃にて30分懸濁させた後、30℃まで冷却し、結晶を濾別した。

【0040】得られた結晶は26.7gで、含水率は10.1重量%であった。この乾燥品の中和滴定および元素分析を行った結果、遊離の2,4'体であることが確認された。組成は、高速液体クロマトグラフィーにより、2,4'体98.2重量%および4,4'体1.8重量%であった。2,4'体粗製品からの精製収率は98.2%であった。

【0041】実施例6

2,4'体65.0重量%および4,4'体35.0重量%からなる2,4'体粗製品30.0g(0.12モル)に、水150mlおよび48%NaOH水溶液5.2g(2,4'体に対して0.25倍モル量と4,4'体に対して1.0倍モル量との総和に相当する。)を加え、95℃にて溶解後、30℃まで冷却(冷却途中、79℃で結晶析出)し、結晶を濾別した。

【0042】得られた結晶は17.4gで、含水率は9.8重量%であった。この乾燥品の中和滴定および元素分析を行った結果、遊離の2,4'体であることが確認された。組成は、高速液体クロマトグラフィーにより、2,4'体93.4重量%および4,4'体6.6重量%であった。2,4'体粗製品からの精製収率は75.2%であった。

【0043】実施例7

NaOHをKOHに代えた以外は実施例2と同様に行った。得られた2,4'体精製品の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2,4'体99.0重量%および4,4'体1.0重量%であった。2,4'体粗製品からの精製収率は95.0%であった。

【0044】比較例1

2,4'体80.0重量%および4,4'体20.0重量%からなる2,4'体粗製品30.0g(0.12モル)に、水150mlおよび48%NaOH水溶液13.0g(2,4'体および4,4'体に対して1.3倍モル量に相当する。)を加え、95℃にて30分懸濁させた後、30℃まで冷却し、2,4'体の1/2ナトリウム塩を濾別した。

【0045】得られた2,4'体の1/2ナトリウム塩は15.0gであり、含水率は14.0重量%であった。(少量乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにより組成を分析した結果、2,4'体の1/2ナトリウム塩96.2重量%および4,4'体のモノナトリウム塩3.8重量%であった。また、乾燥品の中和滴定および元素分析の結果より、2,4'体2分子とNa1原子からなる塩であることが確認された。)

次いで、濾別して得られた2,4'体1/2ナトリウム塩の全量を水100mlに加え、90℃まで升温し、65%硫酸を1.7g滴下し、pH=4まで調整した後、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別して乾燥させ、2,4'体精製品11.3gを得た。高速液体クロマトグラフィーによる分析結果は、2,4'体98.4重量

%、4, 4' 体1.5重量%および水分0.1重量%であった。2, 4' 体粗製品からの精製収率は45.2%であった。

【0046】比較例2

2, 4' 体80.0重量%および4, 4' 体20.0重量%からなる2, 4' 体粗製品30.0g (0.12モル) に、水150ml および48%NaOH水溶液1.6g (4, 4' 体に対して0.8倍モル相当量のみ) を加え、95℃にて30分懸濁させた後、30℃まで冷却し、結晶を濾別した。

【0047】得られた結晶は28.0gであり、含水率

は9.6重量%であった。この乾燥品の中和滴定および元素分析を行った結果、遊離の2, 4' 体であることが確認された。組成は、高速液体クロマトグラフィーにより、2, 4' 体88.3重量%および4, 4' 体11.7重量%であった。2, 4' 体粗製品からの精製収率は93.1%であった。

【0048】

【発明の効果】本発明の方法によれば、管理の簡単な水性溶媒を用いるので、取り扱いが容易で、安全性や作業衛生上の問題がなく、高純度の2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを高純度で取得できる。